第５章　反応の理論

第８講　熱化学①

反応の理論の中で，化学変化により出入りする熱について考える。この熱化学の計算をクリアするには，反応エンタルピーの定義を徹底すること。そして，エンタルピー図をかけるようになることが必要である。

1　熱化学の基本事項

(1)　エンタルピーとエンタルピー変化

エンタルピー H(熱含量)：物質がもつ化学エネルギー

エンタルピー変化 ΔH：化学変化によって変化したエンタルピー H

$$\Delta H = H_{生成物} - H_{反応物}$$

(2)　化学反応とエンタルピー変化 ΔH

化学反応とエンタルピー変化 ΔH の関係を考えるときは，以下を徹底することが必要である。

エンタルピー変化 ΔH → 反応に関わる物質(反応系)に注目したもの

放出(または吸収)されるエネルギー → 反応系の外に注目したもの

(i)　発熱反応とエンタルピー H

発熱反応が起こると，物質がもつエネルギーが熱として放出されるため，エンタルピー H が小さくなる。すなわち，エンタルピー変化 $\Delta H < 0$ となる。

例　A＋B ⟶ C の反応により 100kJ の発熱が起こった。

→物質がもつエネルギーが 100kJ 減少。すなわち $\Delta H = -100$ kJ。

(ii)　吸熱反応とエンタルピー H

吸熱反応が起こると，物質が熱(エネルギー)を吸収するため，エンタルピー H が大きくなる。すなわち，エンタルピー変化 $\Delta H > 0$ となる。

例　A＋B ⟶ C の反応により 100kJ の吸熱が起こった。

→物質がもつエネルギーが 100kJ 増加。すなわち $\Delta H = 100$ kJ。

(3)　化学反応式とエンタルピー変化 ΔH

化学反応に伴う熱の出入りを考えるときには「エンタルピー変化 ΔH を付した反応式(以下，本講座ではエンタルピー反応式，略して H 式とする)」で考える。

H式は通常，注目する物質1molあたりで表す。

$1\mathrm{A} + m\mathrm{B} \longrightarrow n\mathrm{C}$　　$\Delta H = Q\mathrm{kJ}$（これをAの反応エンタルピーという）

(4) 反応エンタルピーの種類

(i)「～エンタルピー」

一定圧力下の化学変化に伴うエンタルピー変化ΔHを反応エンタルピーといい，代表的なものには固有の名称がある。

注意：反応エンタルピーは反応系に注目している

燃焼エンタルピー　物質1molが完全燃焼するときのエンタルピー変化

燃焼反応は発熱反応なので燃焼エンタルピーは必ず$\Delta H < 0$となる。

例　COの燃焼エンタルピー：－283kJ/mol

$\mathrm{CO}(気) + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}(気) \longrightarrow \mathrm{CO_2}(気)$　　$\Delta H = -283\mathrm{kJ}$

生成エンタルピー　物質1molが構成元素の単体から生成するときのエンタルピー変化

発熱の場合も吸熱の場合もある。

例　COの生成エンタルピー：－111kJ/mol

$\mathrm{C}(黒鉛) + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}(気) \longrightarrow \mathrm{CO}(気)$　　$\Delta H = -111\mathrm{kJ}$

溶解エンタルピー　物質1molが多量の溶媒に溶解するときのエンタルピー変化

発熱の場合も吸熱の場合もある。特に表記がない場合の溶媒は水である。

例　NaOH（固）の溶解エンタルピー：－44.5kJ/mol

$\mathrm{NaOH}(固) + \mathrm{aq} \longrightarrow \mathrm{NaOHaq}$　　$\Delta H = -44.5\mathrm{kJ}$（「aq」は多量の水を表す）

中和エンタルピー　酸と塩基が反応し，水1molが生成するときのエンタルピー変化

中和反応は発熱なので，中和エンタルピーは必ず$\Delta H < 0$となる。

例　塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の中和エンタルピー：－56.5kJ/mol

$\mathrm{HClaq} + \mathrm{NaOHaq} \longrightarrow \mathrm{NaClaq} + \mathrm{H_2O}(液)$　　$\Delta H = -56.5\mathrm{kJ}$

また，塩化水素や水酸化ナトリウムは強酸・強塩基で，水中で完全に電離しているため，以下のように表すこともできる。

$\mathrm{H^+aq} + \mathrm{OH^-aq} \longrightarrow \mathrm{H_2O}(液)$　　$\Delta H = -56.5\mathrm{kJ}$

(ii) 状態変化「～エンタルピー」「～熱」

蒸発や融解で表すことが多く，いずれも吸熱の変化である。

「～エンタルピー」で表すとき

1.013×10^5Pa下での状態変化によるエンタルピー変化で表す。蒸発や融解のエンタルピー変化は$\Delta H > 0$である。

「～熱」で表すとき

反応系の外に注目した表記で，吸熱反応のときは負の数になるが，絶対値で表す決まりから「－」はつかない。（結局，「～エンタルピー」でも「～熱」でも同じ符号になる）

例　水の蒸発エンタルピー：44kJ/mol，または，水の蒸発熱：44kJ/mol

H_2O（液）⟶ H_2O（気）　$\Delta H = 44\text{kJ}$

(5)「～エネルギー」

「～エネルギー」は，「～するために必要なエネルギー」すなわち，吸熱の変化である。よって，エンタルピー変化は$\Delta H > 0$となる。

注意！：反応系の外に注目したエネルギーである。

結合エネルギー　気体の原子間結合1molを切るために必要なエネルギー

例　水素H_2の結合エネルギー：436kJ/mol

H_2（気）⟶ 2H（気）　$\Delta H = 436\text{kJ}$

解離エネルギー　気体分子1molに含まれるすべての共有結合を切断し，原子にするために必要なエネルギー（分子を構成する結合の結合エネルギーの総和）

例　メタンCH_4の解離エネルギー：1644kJ/mol

CH_4（気）⟶ C（気）＋ 4H（気）　$\Delta H = 1644\text{kJ}$

格子エネルギー　イオン結晶1molを気体のイオンにするために必要なエネルギー

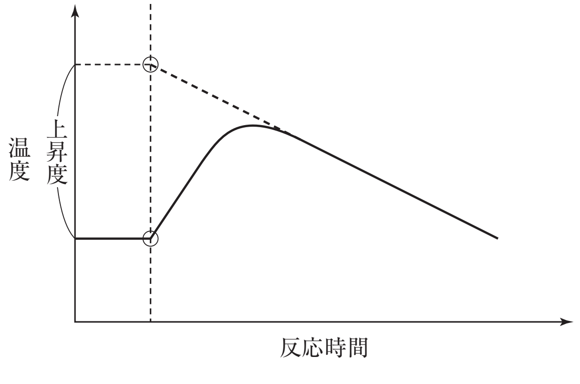
例　塩化ナトリウムNaClの格子エネルギー：771kJ/mol

NaCl（固）⟶ Na^+（気）＋ Cl^-（気）　$\Delta H = 771\text{kJ}$

(6) 反応エンタルピーの求め方①（実験）

反応エンタルピーは実験（反応による温度変化を測定）から求めることができる。ただし，測定する温度は反応系の外であるため，反応エンタルピーの符号を逆にして式に代入する必要がある。

熱量(J) ＝ －ΔH(kJ/mol) × 物質量(mol) × 10^3
＝ 質量(g) × 比熱(J/g・℃) × 温度上昇度(℃)



第8講　演習問題

1　つぎの(1)～(5)の反応式とエンタルピー変化ΔHで表される反応で，それぞれの反応エンタルピーの名称を以下のa～gの中から一つ選べ。

(1)　Na(固体) ⟶ Na(液体)　$\Delta H = 2.6\,\mathrm{kJ}$

(2)　Na(液体) ⟶ Na(固体)　$\Delta H = -2.6\,\mathrm{kJ}$

(3)　Na(固体) + $\frac{1}{2}Cl_2$(気体) ⟶ NaCl(固体)　$\Delta H = -411\,\mathrm{kJ}$

(4)　CO(気体) + $\frac{1}{2}O_2$(気体) ⟶ CO_2(気体)　$\Delta H = -283\,\mathrm{kJ}$

(5)　$H^+ + OH^-$ ⟶ H_2O　$\Delta H = -57\,\mathrm{kJ}$

a.　蒸発エンタルピー　　b.　融解エンタルピー　　c.　生成エンタルピー
d.　凝固エンタルピー　　e.　溶解エンタルピー　　f.　中和エンタルピー
g.　燃焼エンタルピー

2　メタノールをアセトンに溶かした溶液10.0gを完全燃焼させたとき，305kJの発熱があった。このメタノールのアセトン溶液の質量パーセント濃度に最も近い値を次の①～⑧のうちから一つ選べ。ただし，メタノールおよびアセトンの燃焼エンタルピーは，それぞれ，－726kJ/mol，－1792kJ/molとし，メタノールがアセトンへ溶解する際のエンタルピー変化は無視できるものとする。また，原子量は，H = 1.0，C = 12.0，O = 16.0とする。

①　5　　②　10　　③　15　　④　20　　⑤　25　　⑥　30　　⑦　35　　⑧　40

3　反応エンタルピーの実験1～4の記述を読み，問1～4に答えよ。ただし，各水溶液の比熱を4.2J/(g・K)，密度を1g/cm^{3}とし，原子量はH＝1，O＝16，Na＝23，各実験での体積の変化はないものとする。

実験1　水50mLを入れた断熱容器(1)に水酸化ナトリウムの固体2.0gを加え完全に溶かすと，水溶液の温度が18.0℃から28.6℃に上昇した。

実験2　断熱容器(2)に18.0℃の1.0mol/L塩酸50mLを入れ，断熱容器(1)の溶液(28.6℃)の全量を一度に加えよく振り混ぜたところ，水溶液の温度が30.2℃で一定となった。

実験3　断熱容器(3)に1.0mol/L塩酸50mLと水100mLを計り取り，よく振り混ぜると水溶液の温度は18.0℃となった。次に，この水溶液に水酸化ナトリウムの固体2.0gを加え，よく振り混ぜ完全に溶かしたところ，温度が上昇して【　ア　】℃で一定となった。

実験4　断熱容器(4)に25.0℃の0.14mol/L水酸化ナトリウム水溶液200mLを入れ，塩化水素0.05molを溶解したところ，液は酸性となり，水溶液の温度が31.3℃で一定となった。

問1　実験1の結果から，水酸化ナトリウム(固)の溶解エンタルピー(kJ/mol)として，最も近い値はどれか。

1. －2.23　2. －4.45　3. －22.26　4. －44.52　5. －66.78　6. －89.04

問2　実験2の結果から，塩酸と水酸化ナトリウム水溶液との反応における中和エンタルピー(kJ/mol)として，最も近い値はどれか。

1. －2.9　2. －5.1　3. －13.4　4. －58.0　5. －89.0　6. －102.5

問3　実験3の【　ア　】に入る最も近い値はどれか。

1. 20.8　2. 26.1　3. 30.4　4. 39.2　5. 47.8　6. 52.2

問4　実験4の結果から，塩化水素(気体)の溶解エンタルピー(kJ/mol)として，最も近い値はどれか。

1. －47.32　2. －54.56　3. －58.78　4. －63.15　5. －69.03　6. －73.36

第８講　確認テスト

1　0.5molの水酸化ナトリウム(固)を0.5molの塩化水素を含む希塩酸と直接反応させると50.0kJの熱量が発生した。塩化水素と水酸化ナトリウムの水溶液の中和エンタルピーを－56.5kJ/molとすると，水酸化ナトリウム(固)の溶解エンタルピーはいくらになるか。

㋐　－6.5kJ/mol　㋑　－13.0kJ/mol　㋒　－43.5kJ/mol

㋓　－106.5kJ/mol　㋔　－156.5kJ/mol

第8講　演習問題

1

(1)　b　　(2)　d　　(3)　c　　(4)　g　　(5)　f

2

①

3

問1　4　　問2　4　　問3　2　　問4　6

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第8講　確認テスト

1　ⓤ

【解説】

水酸化ナトリウムの溶解エンタルピーを Q kJ/mol とすると

$Q \times 0.5 - 56.5 \times 0.5 = -50.0$

$\underline{Q = -43.5\text{kJ/mol}}$